

DERWENT-ACC-NO: 1995-099470

DERWENT-WEEK: 200056

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Mfr. of sodium percarbonate granules from sodium carbonate soln. - hydrogen peroxide and water, without phosphorus crystallisation inhibitors, by fluidised bed granulation with ternary atomising spray head

INVENTOR: BERTSCH-FRANK, B; BEWERSDORF, M ; KLASSEN, C ; LIESER, T ; LOOK-HERBER, P ; MULLER, K ; MUELLER, K ; KLASSEN, C J ; LOOKHERBER, P

PATENT-ASSIGNEE: DEGUSSA AG[DEGS]

PRIORITY-DATA: 1993DE-4329205 (August 31, 1993)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
DE 4329205 A1	March 2, 1995	N/A	008	C01B 015/10
KR 190471 B1	June 1, 1999	N/A	000	C01B 015/10
WO 9506615 A1	March 9, 1995	G	029	C01B 015/10
AU 9466478 A	March 22, 1995	N/A	000	C01B 015/10
ZA 9406621 A	June 28, 1995	N/A	025	C01B 000/00
TW 269674 A	February 1, 1996	N/A	000	C01B 015/10
DE 4329205 C2	May 23, 1996	N/A	010	C01B 015/10
EP 716640 A1	June 19, 1996	G	000	C01B 015/10
BR 9407374 A	July 16, 1996	N/A	000	C01B 015/10
SK 9600267 A3	July 3, 1996	N/A	000	C01B 015/10
CZ 9600498 A3	July 17, 1996	N/A	000	C01B 015/10
FI 9600938 A	April 25, 1996	N/A	000	C01B 000/00
US 5560896 A	October 1, 1996	N/A	008	C01B 031/24
JP 09501140 W	February 4, 1997	N/A	022	C01B 015/10
EP 716640 B1	May 28, 1997	G	011	C01B 015/10
DE 59402931 G	July 3, 1997	N/A	000	C01B 015/10
ES 2103589 T3	September 16, 1997	N/A	000	C01B 015/10
CN 1132499 A	October 2, 1996	N/A	000	C01B 015/10
JP 2801406 B2	September 21, 1998	N/A	007	C01B 015/10

DESIGNATED-STATES: AU BG BR BY CA CN CZ FI HU JP KR NO PL RO RU SI SK UA AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI NL PT SE AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI NL PT SE

CITED-DOCUMENTS: 1.JnlRef; BE 727276 ; FR 2359789

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
DE 4329205A1	N/A	1993DE-4329205	August 31, 1993
KR 190471B1	N/A	1994WO-EP01270	April 23, 1994
KR 190471B1	N/A	1996KR-0701100	February 29, 1996
WO 9506615A1	N/A	1994WO-EP01270	April 23, 1994
AU 9466478A	N/A	1994AU-0066478	April 23, 1994
AU 9466478A	Based on	WO 9506615	N/A
ZA 9406621A	N/A	1994ZA-0006621	August 30, 1994

TW 269674A	N/A	1994TW-0106129	July 5, 1994
DE 4329205C2	N/A	1993DE-4329205	August 31, 1993
EP 716640A1	N/A	1994EP-0915105	April 23, 1994
EP 716640A1	N/A	1994WO-EP01270	April 23, 1994
EP 716640A1	Based on	WO 9506615	N/A
BR 9407374A	N/A	1994BR-0007374	April 23, 1994
BR 9407374A	N/A	1994WO-EP01270	April 23, 1994
BR 9407374A	Based on	WO 9506615	N/A
SK 9600267A3	N/A	1994WO-EP01270	April 23, 1994
SK 9600267A3	N/A	1996SK-0000267	April 23, 1994
CZ 9600498A3	N/A	1996CZ-0000498	April 23, 1994
FI 9600938A	N/A	1994WO-EP01270	April 23, 1994
FI 9600938A	N/A	1996FI-0000938	February 28, 1996
US 5560896A	CIP of	1993US-0162395	December 6, 1993
US 5560896A	N/A	1995US-0457435	June 1, 1995
JP 09501140W	N/A	1994WO-EP01270	April 23, 1994
JP 09501140W	N/A	1995JP-0507888	April 23, 1994
JP 09501140W	Based on	WO 9506615	N/A
EP 716640B1	N/A	1994EP-0915105	April 23, 1994
EP 716640B1	N/A	1994WO-EP01270	April 23, 1994
EP 716640B1	Based on	WO 9506615	N/A
DE 59402931G	N/A	1994DE-0502931	April 23, 1994
DE 59402931G	N/A	1994EP-0915105	April 23, 1994
DE 59402931G	N/A	1994WO-EP01270	April 23, 1994
DE 59402931G	Based on	EP 716640	N/A
DE 59402931G	Based on	WO 9506615	N/A
ES 2103589T3	N/A	1994EP-0915105	April 23, 1994
ES 2103589T3	Based on	EP 716640	N/A
CN 1132499A	N/A	1994CN-0193580	April 23, 1994
JP 2801406B2	N/A	1994WO-EP01270	April 23, 1994
JP 2801406B2	N/A	1995JP-0507888	April 23, 1994
JP 2801406B2	Previous Publ.	JP 9501140	N/A
JP 2801406B2	Based on	WO 9506615	N/A

ES 2103589 T3

INT-CL (IPC): B01J002/16, B05B007/04, C01B000/00, C01B015/10, C01B031/24

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 4329205A

#### BASIC-ABSTRACT:

A process for the mfr. of sodium percarbonate of formula  $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in granular form by fluid bed granulation is claimed. An aq. hydrogen peroxide soln. and an aq. sodium carbonate soln. which contains seed particles smaller than the granulate particles to be produced, are sprayed using a single nozzle into a fluidised bed, whilst at the same time, water is evaporated off at a fluidised bed temp. of 40-95deg.C. No phosphorus-contg. crystallisation inhibitor is added to the two solns. and for the spraying, and a ternary atomising spray head is used with external mixing of the solns.

USE - For the mfr. of granular sodium percarbonate.

ADVANTAGE - Since no metaphosphate is used in the process, the raw material costs are reduced and if the prod. is used in washing or cleaning prods., then the elimination of phosphorus-contg. ingredients brings environmental benefits. The formation of the sodium percarbonate takes place outside the nozzle and before the water is evaporated from the liquid droplets. The prod. particles

are homogeneous and blocking of the nozzle does not occur.

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 4329205C

#### EQUIVALENT-ABSTRACTS:

A process for the mfr. of sodium percarbonate of formula  $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in granular form by fluid bed granulation is claimed. An aq. hydrogen peroxide soln. and an aq. sodium carbonate soln. which contains seed particles smaller than the granulate particles to be produced, are sprayed using a single nozzle into a fluidised bed, whilst at the same time, water is evaporated off at a fluidised bed temp. of 40-95deg.C. No phosphorus-contg. crystallisation inhibitor is added to the two solns. and for the spraying, and a ternary atomising spray head is used with external mixing of the solns.

USE - For the mfr. of granular sodium percarbonate.

ADVANTAGE - Since no metaphosphate is used in the process, the raw material costs are reduced and if the prod. is used in washing or cleaning prods., then the elimination of phosphorus-contg. ingredients brings environmental benefits. The formation of the sodium percarbonate takes place outside the nozzle and before the water is evaporated from the liquid droplets. The prod. particles are homogeneous and blocking of the nozzle does not occur.

EP 716640B

Process for the production of granulated sodium percarbonate of the formula  $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  by fluidised bed spray granulation, wherein an aqueous hydrogen peroxide solution and an aqueous sodium carbonate solution are sprayed using a three-fluid atomising nozzle comprising a nozzle body and nozzle mouthpiece with external mixing of the solutions into a fluidised bed containing nuclei, the dimensions of which are smaller than those of the granulate particles to be produced, and water is simultaneously evaporated at a fluidized bed temperature in the range of 40 to 95 deg.C, characterised in that a three-fluid atomising nozzle is used, the nozzle mouthpiece of which has a central tube and two jacket tubes arranged coaxially around the central tube and the central tube of which, at the nozzle tip, extends beyond the end of the jacket tubes by at least one radius of the central tube and that one of the solutions is introduced into the central tube and one is introduced into the annular gap formed between the central tube and the inner jacket tube and a propellant gas is introduced into the outer annular gap formed between the jacket tubes.

US 5560896A

A method for production of granular sodium percarbonate, comprising: conveying an aqueous hydrogen peroxide solution through a first channel in a spray nozzle; conveying an aqueous sodium carbonate solution through a second and separate channel in the spray nozzle; conveying a propellant through a third and separate channel in the spray nozzle; spraying the hydrogen peroxide solution and the sodium carbonate solution into a fluidized bed which contains nuclei whose dimensions are less than those of the granulate particles to be produced, wherein the nuclei includes a material selected from the group consisting of sodium percarbonate, sodium carbonate, sodium percarbonate hydrates, sodium carbonate hydrates, zeolites and mixtures thereof; mixing the hydrogen peroxide solution and the sodium carbonate solution outside of the spray nozzle; and evaporating water, wherein the fluidized bed is maintained at a temperature in the range of 40deg. to 95deg. C.; wherein the hydrogen peroxide solution, the sodium carbonate solution and the propellant are conveyed through a ternary atomizer nozzle which provides external mixing, as

the spray nozzle; wherein the ternary atomizer nozzle includes a nozzle body and a nozzle mouthpiece, wherein the nozzle mouthpiece includes a central tube, an inner jacket tube, and an outer jacket tube arranged coaxially around the central tube; wherein one of the hydrogen peroxide solution or the sodium carbonate solution is conveyed through the central tube, the other solution or the propellant is conveyed through an inner annular slot formed between the central tube and the inner jacket tube, and the other solution or the propellant is conveyed through an outer annular slot formed between the inner and outer jacket tubes; and wherein no phosphorus-containing crystallization inhibitor is added to the hydrogen peroxide solution or the sodium carbonate solution.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/2 Dwg.0/2 Dwg.0/2 Dwg.1/2

TITLE-TERMS: MANUFACTURE SODIUM PERCARBONATE GRANULE SODIUM CARBONATE SOLUTION  
HYDROGEN PEROXIDE WATER PHOSPHORUS CRYSTAL INHIBIT FLUIDISE BED  
GRANULE TERNARY ATOMISE SPRAY HEAD

DERWENT-CLASS: D25 E34 P42

CPI-CODES: D11-B01D; E31-E;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 \*01\*

Fragmentation Code

A111 A940 C106 C408 C530 C730 C801 C802 C803 C805

C807 M411 M720 M903 M904 N423 N513 Q273 R032

Specific Compounds

03532P

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1287S; 1732S

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1995-045229

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1995-078602



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑳ Aktenzeichen: P 43 29 205.4  
㉑ Anmeldetag: 31. 8. 93  
㉒ Offenlegungstag: 2. 3. 95

DE 43 29 205 A 1

㉓ Anmelder:  
Degussa AG, 60311 Frankfurt, DE

㉔ Erfinder:  
Bewersdorf, Martin, Dr., 63517 Rodenbach, DE;  
Klasen, Claas-Jürgen, Dr., 63517 Rodenbach, DE;  
Look-Herber, Petra, Dr., 63457 Hanau, DE;  
Bertsch-Frank, Birgit, Dr., 79618 Rheinfelden, DE;  
Lieser, Thomas, Dr., 63457 Hanau, DE; Müller, Klaus,  
Dr., 63594 Hasselroth, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren zur Herstellung von granulatformigem Natriumpercarbonat

⑤⑦ Natriumpercarbonat der Formel  $2 \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}_2$  lässt sich durch Wirbelschicht-Sprühgranulation herstellen, indem eine wässrige Natriumcarbonatlösung und eine Wasserstoffperoxidlösung auf Natriumpercarbonatkeime aufgesprüht werden und Wasser verdampft wird. Die bisher erforderliche Verwendung eines phosphorhaltigen Kristallisationsinhibitors zwecks Vermeidung von Verstopfungen und Ankrustungen in und an der Düse lässt sich erfindungsgemäß vermeiden, wenn die Lösungen mittels einer einzigen Dreistoffzerstäuberdüse mit externer Mischung der Lösungen versprüht werden.

DE 43 29 205 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von granulatförmigem Natriumpercarbonat durch Wirbelschicht-Sprühgranulation.

- 5 Zur Herstellung von Natriumpercarbonat der Formel  $2 \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}_2$  sind unterschiedliche Verfahrensprinzipien bekannt: (i) Umsetzung von Wasserstoffperoxid mit Natriumcarbonat in wäßriger Phase, Kristallisation des Natriumpercarbonats und Abtrennung desselben von der Mutterlauge; (ii) Umsetzung fester Soda mit wäßrigem Wasserstoffperoxid; (iii) Wirbelschicht-Sprühgranulation, wobei eine Wasserstoffperoxid- und eine Sodalösung in einer Wirbelschichtapparatur auf Natriumpercarbonatkeime gesprüht werden und gleichzeitig  
10 Wasser verdampft wird. Das Verfahrensprinzip gemäß (i) wird zwar im technischen Umfang genutzt, es sind jedoch Hilfsstoffe, wie Natriumchlorid zur Aussalzung und Metaphosphate zur Steuerung der Kristallisation erforderlich, und zusätzlich bedarf es einer Reinigung und/oder Teilausschleusung der Mutterlauge, um zu einer guten Produktqualität zu gelangen. Die Qualität von nach dem Verfahrensprinzip (ii) hergestelltem Natriumpercarbonat reicht wegen auftretender Inhomogenitäten und unbefriedigender Lagerstabilität meist nicht an jene  
15 von gemäß (i) oder (iii) hergestelltem Natriumpercarbonat heran.

- Verfahren gemäß dem Prinzip (iii) gewinnen zunehmend an Interesse, weil sie zu keinem Abwasseranfall und bei sehr hoher Ausbeute auch zu einem abriefesten Natriumpercarbonat führen. Die DE-Patentschrift 20 60 971 lehrt ein solches Verfahren: Hiernach werden eine Wirbelschicht, welche Natriumpercarbonatkeime enthält, deren Dimensionen kleiner als diejenigen der herzustellenden Granulatteilchen sind, kontinuierlich mit  
20 einer Natriumpercarbonatlösung oder Natriumpercarbonatsuspension oder getrennt und gleichzeitig mit einer wäßrigen Wasserstoffperoxid und einer wäßrigen Natriumcarbonatlösung beschickt und kontinuierlich Wasser aus dem wäßrigen Natriumpercarbonat enthaltenden Milieu verdampft und Granulatteilchen von bestimmter Größe aus der Wirbelschicht abgezogen. Bei der Verwendung einer Natriumpercarbonat oder einer  $\text{H}_2\text{O}_2$ - und einer  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung werden gleichzeitig Keime in die Wirbelschicht eingespeist.

- 25 Das vorstehend gewürdigte Verfahren weist eine Reihe von Nachteilen auf: Bei einer Ausführungsform muß zunächst eine Natriumpercarbonatlösung oder -suspension erzeugt werden, was einen zusätzlichen Verfahrensschritt bedingt. Das Beschicken einer Wirbelschicht mit einer Natriumpercarbonat-Suspension oder an Natriumpercarbonat übersättigten Lösung ist zudem störanfällig, weil es rasch zu Verstopfungen der verwendeten Einspritzdüse kommt. Im Falle der Verwendung einer verdünnten Natriumpercarbonatlösung muß andererseits  
30 viel Wasser verdampft werden, wodurch die Kosten steigen.

- Auf Probleme einer weiteren in der DE 20 60 971 C3 gelehrtten Ausführungsform wird in der DE-Patentschrift 27 33 935 aufmerksam gemacht: Beim Einsatz einer wäßrigen Wasserstoffperoxid- und einer wäßrigen Natriumpercarbonatlösung unter Verwendung von zwei getrennten Sprühdüsen, etwa üblichen Zweistoffdüsen zum Versprühen einer Lösung unter Mitverwendung von Luft als Treibgas, ist es schwierig, in der Wirbelschicht eine  
35 ausreichend innige Mischung der beiden Lösungen zu erreichen, was aber zum Erhalt homogener Natriumpercarbonatpartikel erforderlich ist. Werden jedoch die beiden Lösungen gemeinsam durch ein und dieselbe Einspritzdüse in die Wirbelschicht eingebracht, erfolgt nach meist kurzer Betriebszeit in der Einspritzdüse eine Kristallisation, was zu Verstopfungen führt und Betriebsunterbrechungen zur Folge hat.

- Zur Behebung der zuvor genannten Probleme wird in der DE 27 33 935 C2 vorgeschlagen, für beide Lösungen  
40 eine gemeinsame Einspritzdüse zu verwenden und zur Vermeidung einer Verstopfung der Einspritzdüse mindestens in einer der beiden Lösungen ein Metaphosphat zu lösen. Das Vermischen der beiden Lösungen erfolgt im Inneren oder am Einlaß der Einspritzdüse. Die Einsatzmenge an Metaphosphat liegt zweckmäßigerweise zwischen 0,1 und 20 g pro kg Natriumpercarbonat.

- Die Mitverwendung eines Metaphosphats im Verfahren der DE 27 33 935 C2 erhöht einerseits die Rohstoffkosten, und andererseits wird mit dem Phosphat eine Komponente in das Natriumpercarbonat und damit in die  
45 dieses enthaltende Wasch-, Bleich- und Reinigungsmittel eingebracht, an deren Eliminierung die Fachwelt aus ökologischen Gründen zunehmend stärker interessiert ist.

- Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist somit, ein Verfahren zur Herstellung von granulatförmigem Natriumpercarbonat der Formel  $2 \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}_2$  durch Wirbelschicht-Sprühgranulation, wobei eine wäßrige Wasserstoffperoxidlösung und eine wäßrige Natriumcarbonatlösung mit Hilfe einer einzigen Sprühdüse in eine  
50 Wirbelschicht, die Keime enthält, deren Abmessungen geringer sind als die der herzustellenden Granulatteilchen, gesprüht werden und gleichzeitig Wasser bei einer Wirbelschichttemperatur im Bereich von 40 bis 95°C verdampft wird, aufzuzeigen, das die Nachteile des aus der DE 27 33 935 C2 bekannten Verfahrens nicht aufweist.

- 55 Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß man zum Versprühen der beiden Lösungen, welchen kein phosphorhaltiger Kristallisationsinhibitor zugesetzt wird, eine Dreistoffzerstäuberdüse mit externer Mischung der Lösungen verwendet.

- Zweckmäßigerweise wird eine einen Düsenkörper und ein Düsenmundstück umfassende Dreistoffzerstäuberdüse verwendet, deren Düsenmundstück ein Zentralrohr und zwei darum koaxial angeordnete Mantelrohre  
60 aufweist, wobei dem Zentralrohr und dem zwischen diesem und dem inneren Mantelrohr gebildeten Ringspalt jeweils eine der Lösungen und dem zwischen den Mantelrohren gebildeten äußeren Ringspalt ein Treibgas zugeführt wird. Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird eine Dreistoffzerstäuberdüse der vorgenannten Art verwendet, deren Zentralrohr an der Düsen spitze um mindestens einen Zentralrohrradius über die Enden der Mantelrohre hinausreicht.

- 65 Durch Verwendung einer Dreistoffzerstäuberdüse mit externer Mischung werden die beiden jeweils einen Reaktionspartner enthaltenden Lösungen mittels einer einzigen Düse in die Wirbelschicht gesprüht, wobei die Mischung der beiden Lösungen und daran anschließend die Bildung von Natriumpercarbonat außerhalb der Düse erfolgen, bevor das Wasser der Flüssigkeitströpfchen verdampft. Auf diese Weise gelangt man zu homo-

gen aufgebauten Natriumpercarbonatpartikeln, ohne daß es zu Verstopfungen in der Düse kommt. Durch Verwendung einer Düse mit einem anspruchsgemäßen Düsenmundstück und insbesondere einem solchen mit einer Zentralrohrverlängerung lassen sich Ankrustungen an der Düsen spitze und damit gegebenenfalls Betriebsstörungen auch bei langer Betriebsdauer vermeiden. Gleichzeitig erübrigt sich der Einsatz eines Metaphosphats oder eines anderen phosphorhaltigen Kristallisationsinhibitors, so daß das hergestellte granulatförmige Natriumpercarbonat im wesentlichen drei von Phosphorverbindungen ist. Ein sehr geringer Phosphatgehalt im Natriumpercarbonat wird dann nicht ausgeschlossen, wenn handelsüblich mit Phosphaten stabilisiertes Wasserstoffperoxid zum Einsatz kommt.

Das Grundprinzip der zu verwendenden Dreistoffzerstäuberdüse ist demjenigen ähnlich, wie es von handelsüblichen Zweistoffdüsen bekannt ist, sie enthält aber zusätzlich Vorrichtungen zum Einbringen und zur Führung der zweiten Flüssigkeit in der Düse. Die Düse umfaßt also einen Düsenkörper mit voneinander getrennten Kanälen und Anschlüssen für die Medien sowie ein Düsenmundstück mit den anspruchsgemäßen Merkmalen.

Anhand der Fig. 1 und 2 wird der Aufbau einer zweckmäßigen Dreistoffzerstäuberdüse dargelegt; gleichzeitig wird auf die besonders bevorzugte Ausgestaltung des Düsenmundstücks hingewiesen: Fig. 1 zeigt eine besonders bevorzugte Dreistoffzerstäuberdüse im Längsschnitt; Fig. 2 zeigt einen Querschnitt durch die in Fig. 1 angegebene Ebene A-B:

Ein Düsenkörper (1) ist derart mit einem Düsenmundstück (2) verbunden, daß die zu fördernden flüssigen Medien erst außerhalb der Düse miteinander in Kontakt kommen. Die Verbindung zwischen (1) und (2) kann in Form eines Steck-, Bajonett- oder Schraubverschlusses oder Muffen oder dergleichen ausgebildet sein. In der bevorzugten Ausbildungsform gemäß Fig. 1 sind die Mantelrohre (11) und (12) des Düsenmundstücks mittels Schraubgewinden (9a und b) mit dem Düsenkörper verbunden. Der Düsenkörper enthält die Anschlüsse (3) und (4) für die beiden Flüssigkeiten und (5) für das Treibgas sowie die voneinander getrennten Kanäle (6) und (7) für die beiden Flüssigkeiten und (8) für das Treibgas.

Das Düsenmundstück (1) umfaßt ein Zentralrohr (10) und zwei darum coaxial angeordnete Mantelrohre (11) und (12). Das Zentralrohr (10) steht mit dem Kanal (7) in Verbindung; in Fig. 1 sind der Kanal (7) und das Zentralrohr (10) als durchgehendes Rohr ausgebildet. Der zwischen dem Zentralrohr (10) und inneren Mantelrohr (11) gebildete Ringspalt (13) steht mit dem Kanal (6) und der zwischen dem inneren (11) und dem äußeren (12) Mantelrohr gebildete Ringspalt (14) mit dem Kanal (8) in Verbindung. Wesentliches Merkmal einer besonders bevorzugten Ausführung ist die Zentralrohrverlängerung (15), welche an der Düsen spitze über die Enden der Mantelrohre hinausreicht. Eines oder beide Mantelrohre sowie das Zentralrohr können sich zur Düsen spitze hin verjüngen — (17a) und (17b) in Fig. 1 —, um die Austrittsgeschwindigkeit der Medien zu erhöhen und ein Aufreißen des aus den Ringspalten austretenden Flüssigkeitsstroms und Treibgasstroms zu begünstigen. Zusätzlich können im Zentralrohr (10) bzw. dessen Verlängerung (15) und/oder in einem oder beiden Ringspalten Drallkörper (16a und b) enthalten sein. Das Treibmittel für die Düse kann Luft oder ein anderes inertes Gas, wie etwa Stickstoff oder auch überhitzter Wasserdampf, sein.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Düse reicht das Zentralrohr des Düsenmundstücks um mindestens einen Zentralrohrradius, vorzugsweise um 2 bis 10, insbesondere 3 bis 6 Zentralrohrradien über die Enden der Mantelrohre hinaus. Die Mantelrohre enden vorzugsweise auf gleicher Höhe. Die Mantelrohre können aber auch auf unterschiedlicher Höhe enden, jedoch muß die anspruchsgemäße Zentralrohrverlängerung gegenüber beiden Mantelrohren gewährleistet sein. Sofern das äußere Mantelrohr über das innere Mantelrohr reicht, werden die Flüssigkeit im Ringspalt und das Treibgas innerhalb der Düse vorgemischt, die Flüssigkeiten selbst kommen aber erst außerhalb der Düse miteinander in Kontakt. Die optimale Größe der Zentralrohrverlängerung richtet sich nach dem Zentralrohrradius und dem Strömungsquerschnitt am Austritt des inneren Ringspalts. Mit zunehmendem Zentralrohrradius ist es im allgemeinen günstig, die Zentralrohrverlängerung zu verkürzen — bei einem Zentralrohrradius von beispielsweise mindestens 2 mm wird die Zentralrohrverlängerung meist zwischen 3 und 5 Zentralrohrradien betragen.

Im Prinzip können die wäßrige  $H_2O_2$ - oder die  $Na_2CO_3$ -Lösung durch das Zentralrohr der Düse und die entsprechend andere Lösung durch den benachbarten Ringspalt gefördert werden. Vorzugsweise wird aber die Lösung mit dem geringeren Volumen — bei bevorzugten Konzentrationen der Lösungen wird dies die Wasserstoffperoxidlösung sein — durch das Zentralrohr geführt.

Die wäßrige Wasserstoffperoxidlösung und die wäßrige Natriumcarbonatlösung werden in einem solchen Mengenverhältnis in die in einer Vorrichtung zur Wirbelschicht-Sprühgranulation aufrechterhaltene Wirbelschicht eingebracht, daß das Molverhältnis von  $Na_2CO_3$  zu  $H_2O_2$  im Bereich zwischen 1 zu 1,4 und 1 zu 1,7 liegt; ein Molverhältnis zwischen 1 zu 1,5 und zu 1,65 wird bevorzugt.

Die Konzentration der Lösungen kann in weiten Grenzen liegen; zweckmäßigerweise werden möglichst hohe Konzentrationen gewählt, um die zu verdampfende Wassermenge niedrig zu halten. Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden die  $Na_2CO_3$ - und die  $H_2O_2$ -Lösung eine sehr hohe Konzentration aufweisen, so daß die im Mischbereich vor der Düsen spitze zunächst in Tröpfchenform vorliegende Lösung an Natriumpercarbonat übersättigt ist. Üblicherweise enthält die wäßrige Wasserstoffperoxidlösung 30 bis 75 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 70 Gew.-%,  $H_2O_2$ . Die  $Na_2CO_3$ -Konzentration der Natriumcarbonatlösung liegt zweckmäßigerweise über 10 Gew.-%  $Na_2CO_3$ , vorzugsweise zwischen 20 Gew.-%, und der Sättigungskonzentration bei der jeweiligen Temperatur; besonders bevorzugt liegt die  $Na_2CO_3$ -Konzentration um 30 Gew.-%. Eine oder beide Lösungen, vorzugsweise aber die Sodalösung, können anstelle bei üblicher Lagertemperatur in auf 30 bis 70°C vorerwärmter Form eingesetzt werden.

Bezüglich der Durchführung der Wirbelschicht-Sprühgranulation wird auf die zum Stand der Technik angeführten Dokumente verwiesen. In der Wirbelschicht muß bei kontinuierlichem Betrieb stets eine ausreichende Zahl an Keimen zugegen sein. Zur Steuerung der Kornverteilung werden der Wirbelschicht zwischen 0 und 30 kg, vorzugsweise zwischen 1 und 10 kg Keime pro 100 kg aus der Wirbelschicht abgezogenem granulatförm-

gen Natriumpercarbonat zugeführt. Die Gewichtsmenge an Keimen richtet sich nach dem gewünschten Kornspektrum und insbesondere der Größe der Keime. Eine Optimierung der Betriebsbedingungen bezüglich der Keimeinbringung bei gewünschter Wirbelschichttemperatur ist erforderlich, um zu einem stationären Betriebszustand zu gelangen. Im Falle der Rückführung einer zu großen Menge an sehr feinteiligem Material als Keime kann es zu einem zu geringem Partikelwachstum, im Falle einer zu hohen Feuchte in der Wirbelschicht zu einer unerwünschten Aggregatbildung kommen. Bezüglich der allgemeinen Technik der Wirbelschicht-Sprühgranulation der wechselseitigen Beeinflussung der Betriebsparameter und Steuerung der Partikelgröße und -verteilung sowie geeigneter Vorrichtungen zur kontinuierlichen Wirbelschicht-Sprühgranulation wird auf den Artikel von H. Uhlemann in Chem.-Ing. Technik 62 (1990), Nr. 10, S. 822—834 verwiesen.

Die Temperatur der Wirbelschicht wird zwischen 40 und 95°C, vorzugsweise zwischen 40 und 80 °C und insbesondere zwischen 50 und 70°C gehalten.

Die Temperatur der Zuluft zur Trocknung und Aufrechterhaltung der Wirbelschicht wird auf einen Wert oberhalb 120°C, vorzugsweise zwischen 200 und 400°C und insbesondere zwischen 300 und 400°C eingestellt. Der Fachmann wird die Temperatur und den Massenstrom der Zuluft so einstellen, daß eine gut fluidisierte Wirbelschicht resultiert, die geforderte Leistung erbracht werden kann und keine zu große Menge Produkt aus einer nachgeschalteten Staubabscheidung zurückgeführt werden muß. Üblicherweise liegt die Geschwindigkeit der Trocknungsluft im Leerrohr zwischen 1 und 4 m/s. Im allgemeinen wird die Wirbelschichtapparat so betrieben, daß im Bereich der Wirbelschicht etwa Normaldruck (etwa 1 bar) herrscht; es ist aber auch möglich bei Unter- oder Überdruck zu arbeiten. In der Wirbelschicht-Sprühgranulationsanlage können eine oder mehrere Dreistoffzerstäuberdüsen angeordnet sein, wobei die Sprühhichtung dem Trocknungsluftstrom im wesentlichen gleich- oder entgegengerichtet sein kann oder eine Zwischenposition einnimmt.

Es hat sich im kontinuierlichen Betrieb als zweckmäßig erwiesen, das Natriumpercarbonat mit einem Restfeuchtegehalt bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 3 und 9 Gew.-% und insbesondere zwischen 5 und 8 Gew.-% aus der Wirbelschicht auszutragen und, soweit erwünscht in einer nachgeschalteten Vorrichtung auf einen Restfeuchtegehalt handelsüblicher Ware (unter 1 Gew.-%) zu trocknen, oder einer Nachbehandlung zuzuführen. Als Nachbehandlung kommen insbesondere Verfahren zum Aufbringen einer Umhüllung auf die Partikel zwecks Erhöhung der Lagerstabilität in Frage. Eine solche Nachbehandlung beruht vorzugsweise darauf, daß eine oder mehrere Hüllkomponenten, wie z. B. Borverbindungen, Soda, Natriumsulfat, Magnesiumsulfat und Wasserglas, enthaltende Lösungen in einer Wirbelschicht auf das zuvor hergestellte granulatförmige Natriumpercarbonat unter gleichzeitigem Verdampfen von Wasser und Ausbildung einer festhaftenden Hüllschicht aufgebracht wird.

Bei Bedarf können der zu versprühenden  $H_2O_2$ - und/oder  $Na_2CO_3$ -Lösung auch Additive — ausgenommen phosphorhaltige Kristallisationsinhibitoren — zugesetzt werden, um die Produkteigenschaften zu beeinflussen und insbesondere die Aktivsauerstoffstabilität des eingesetzten Wasserstoffperoxids und des herzustellenden Natriumpercarbonats zu erhöhen. Als stabilitätserhöhende Additive kommen vorzugsweise Magnesiumsalze — üblicherweise der  $H_2O_2$ -Lösung in Form des Sulfats zugesetzt — und Wasserglas — meist der Sodalösung zugesetzt — in Frage; weitere Additive können beispielsweise Stannate, Komplexbildner und Dipicolinsäure sein. Phosphorfreie Kristallisationsverzögerer können zwar anwesend sein, sie werden aber üblicherweise nicht gebraucht. Durch Zugabe oberflächenaktiver Stoffe kann zum Beispiel die Lösegeschwindigkeit erhöht werden.

Bei den Vorrichtungen zur Wirbelschicht-Sprühgranulation kann es sich um solche handeln, wie sie in der DE 27 33 935, der EP 0 332 929 B1 sowie in dem bereits zitierten Artikel von H. Uhlemann beschrieben werden. Das Wirbelbett kann mit einer oder vorzugsweise mit mehreren erfindungsgemäßen Dreistoffzerstäuberdüsen ausgestattet werden. Vorrichtungen mit einer Keimeinschleusung und klassierend wirkendem Austrag des Granulats werden bevorzugt. Die in die Wirbelschicht einzuschleusenden Keime können aus der Staubabscheidung, Siebung und/oder einer partiellen Zerkleinerung stammen.

Neben den vorgenannten Vorrichtungen mit einer stationären Wirbelschicht kann das Verfahren auch in einer Wirbelschicht-Fließrinne, welche mit mehreren hintereinander angeordneten Düsen ausgestattet ist, durchgeführt werden; am Ende der Fließrinne wird klassiert und Unterkorn sowie gegebenenfalls zerkleinertes Überkorn in die Fließrinne zurückgeführt.

Obgleich das Verfahren der Erfindung im technischen Maßstab vorzugsweise kontinuierlich, also mit kontinuierlicher Zuführung der Lösungen und Ausschleusung von Granulat der gewünschten Größe durchgeführt wird, kann es auch in diskontinuierlicher Weise — Abbrechen des Sprühens bei Erreichen des gewünschten Kornspektrums und dann Austrag des Granulats — betrieben werden.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren ist es möglich, ausgehend von einer Wasserstoffperoxid- und einer Natriumcarbonatlösung granulatförmiges Natriumpercarbonat durch Wirbelschicht-Sprühgranulation im technischen Maßstab ohne Betriebsstörungen durch Verstopfen oder Verkrusten der Düsen in nahezu quantitativer Ausbeute mit hohem Aktivsauerstoffgehalt, hoher Abriebfestigkeit, hohem Schüttgewicht und sehr guter Lagerbeständigkeit zu erhalten, ohne Kristallisationsinhibitoren verwenden zu müssen. Das erfindungsgemäß erhältliche Produkt kann unmittelbar im Anschluß an seine Herstellung zwecks Stabilitätserhöhung in an sich bekannter Weise umhüllt werden, wobei wegen des dichten und im wesentlichen kugeligen Kornaufbaus eine geringere Hüllmaterialmenge ausreicht, als sie zur Umhüllung von durch Kristallisationsverfahren gewonnenem Natriumpercarbonat erforderlich ist.

Es war nicht vorhersehbar, daß durch Verwendung einer erfindungsgemäßen Dreistoffzerstäuberdüse sowohl eine ausreichende externe Mischung der Lösungen und Erhalt eines homogenen Produkts möglich ist, als auch auf einen phosphorhaltigen Kristallisationsinhibitor verzichtet werden kann; damit werden die Betriebskosten erniedrigt und ein ökologisches Problem vermieden. Es war weiterhin nicht zu erwarten, daß es durch Verwendung einer Dreistoffzerstäuberdüse mit einer Zentralrohrverlängerung möglich ist, Betriebsstörungen durch Ankrustungen an der Düse praktisch vollständig zu vermeiden.



## Beispiele

In einer Apparatur zur Wirbelschicht-Sprühgranulation mit Vorrichtungen zur Staubrückführung und Keimeinschleusung sowie einem klassierend wirkenden Austrag werden nach Fluidisieren von vorgelegtem Natriumpercarbonat mittels erfindungsgemäßer Dreistoffzerstäuberdüsen eine wäßrige Wasserstoffperoxidlösung und eine wäßrige Natriumpercarbonatlösung, welche keinen Kristallisationsverzögerer enthielten, unter Verwendung von Luft als Treibmittel in die Wirbelschicht eingebracht. Die Düsen befanden sich innerhalb der Wirbelschicht und die Sprührichtung war dem Trocknungsgasstrom gleichgerichtet. Die Zentralrohrverlängerung betrug 3 Zentralrohrradien, die Mantelrohre endeten auf gleicher Höhe.

Die Tabelle zeigt wesentliche Betriebsparameter und Stoffdaten des hergestellten Natriumpercarbonats. Auch nach mehrtägigem kontinuierlichem Betrieb kam es weder in noch um die Düse zu Verstopfungen beziehungsweise Ankrustungen.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle

Beispiel Nr.	Eintrag			Austrag		Siebanalyse						
	Holdup 1) WS (Gt/h)	Temp. 1) WS (°C)	Soda- 2) Lösung (Gt/h)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> - 3) Lösung (Gt/h)	Keine 4) (Gt/h)	NaPc 5) (Gt/h)	Oa 6) (%)	Feuchte (%)	>0,8 mm	0,6-0,8 mm	0,2-0,6 mm	<0,2 mm
1	ca. 100	57	120	43	8	61	13,8	4,3	4,2	80,7	13,5	1,6
2	ca. 100	57	120	43	7	60	13,7	4,1	3,8	40,2	53,6	2,4
3	ca. 100	57	120	29	9	64	13,5	6,3	6,7	85,2	7,6	2,4
4	ca. 100	58	225	55	14	118	13,6	5,4	22,3	75,0	2,4	0,3
5	ca. 100	59	225	55	0	105	13,9	2,5	1,7	12,1	84,1	2,1
6	ca. 100	59	225	55	12	131	13,5	7,6	7,2	84,6	7,6	0,6
7	ca. 100	59	225	55	0	121	13,5	7,5	90,2	8,6	1,1	0,1
8	ca. 100	59	225	60	12	130	13,7	7,3	7,6	86,2	5,7	0,5

Gt/h = Gewichtsteile/Stunde; NaPc = Natriumpercarbonat

1) Produktmenge bzw. Temperatur in der Wirbelschicht

2) Konzentration: 30 Gew.-% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; Temperatur der Lösung 35 °C

3) Beispiele 1 bis 3: Konzentration = 40 Gew.-% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; Beispiele 4 bis 8: Konzentration = 60 Gew.-% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

4) Als Keine wurde genahenes Produkt mit einem Kornspektrum zwischen 0,05 und 0,2 mm zugeführt

5) Infolge einer nicht an das Produkt angepassten Staubabscheidevorrichtung kam es zu gewissen Feststoffverlusten

6) Aktivsauerstoffgehalt des ausgetragenen feuchten Natriumpercarbonats

## Bezugszeichenliste

1	Düsenkörper	
2	Düsenmundstück	
3	Anschluß für Flüssigkeit (i)	
4	Anschluß für Flüssigkeit (ii)	5
5	Anschluß für Treibgas	
6	Kanal für Flüssigkeit (i)	
7	Kanal für Flüssigkeit (ii)	
8	Kanal für Treibgas	
9a	Gewinde	
9b	Gewinde	
10	Zentralrohr	10
11	Mantelrohr (innen)	
12	Mantelrohr (außen)	
13	Ringspalt für Flüssigkeit (i)	15
14	Ringspalt für Treibgas	
15	Zentralrohr-Verlängerung	
16a	Drallkörper	
16b	Drallkörper	20
17a	Verjüngung	
17b	Verjüngung	

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von granulatförmigem Natriumpercarbonat der Formel  $2 \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}_2$  durch Wirbelschicht-Sprühgranulation, wobei eine wäßrige Wasserstoffperoxidlösung und eine wäßrige Natriumcarbonatlösung mit Hilfe einer einzigen Sprühdüse in eine Wirbelschicht, die Keime enthält, deren Abmessungen geringer sind als die der herzustellenden Granulatteilchen, gesprüht werden und gleichzeitig Wasser bei einer Wirbelschichttemperatur im Bereich von 40 bis 95°C verdampft wird, dadurch gekennzeichnet, daß man zum Versprühen der beiden Lösungen, welchen kein phosphorhaltiger Kristallisationsinhibitor zugesetzt wird, eine Dreistoffzerstäuberdüse mit externer Mischung der Lösungen verwendet. 25
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Dreistoffzerstäuberdüse verwendet, welche einen Düsenkörper und ein Düsenmundstück umfaßt, deren Düsenmundstück ein Zentralrohr und zwei darum koaxial angeordnete Mantelrohre aufweist und daß man dem Zentralrohr und dem zwischen diesem und dem inneren Mantelrohr gebildeten Ringspalt jeweils eine der Lösungen und dem zwischen den Mantelrohren gebildeten äußeren Ringspalt ein Treibgas zuführt. 30
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Dreistoffzerstäuberdüse verwendet, deren Zentralrohr an der Düsen Spitze um mindestens einen Zentralrohrradius über die Enden der Mantelrohre hinausreicht. 35
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Dreistoffzerstäuberdüse verwendet, deren Zentralrohr des Düsenmundstücks um 2 bis 10, insbesondere 3 bis 6 Zentralrohrradien über die Enden der Mantelrohre hinausreicht. 40
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man eine wäßrige Wasserstoffperoxidlösung mit einem  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Gehalt von 40 bis 70 Gew.-% und eine wäßrige Natriumpercarbonatlösung mit einem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Gehalt von 20 Gew.-% bis zur Sättigungskonzentration verwendet. 45
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Temperatur der Wirbelschicht im Bereich von 50 bis 70°C hält.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Sprühgranulation in einer kontinuierlich betriebenen Wirbelschichtapparatur mit Keimeinschleusung und klassierend wirkendem Austrag des Granulats durchführt. 50
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man granulatförmiges Natriumpercarbonat der gewünschten Korngröße mit einer Feuchte zwischen 2 und 10 Gew.-% aus der Wirbelschichtapparatur abnimmt und nach Bedarf nachtrocknet oder zwecks Stabilitätserhöhung einer Nachbehandlung zuführt. 55

---

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

---

60

65

- Leerseite -

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

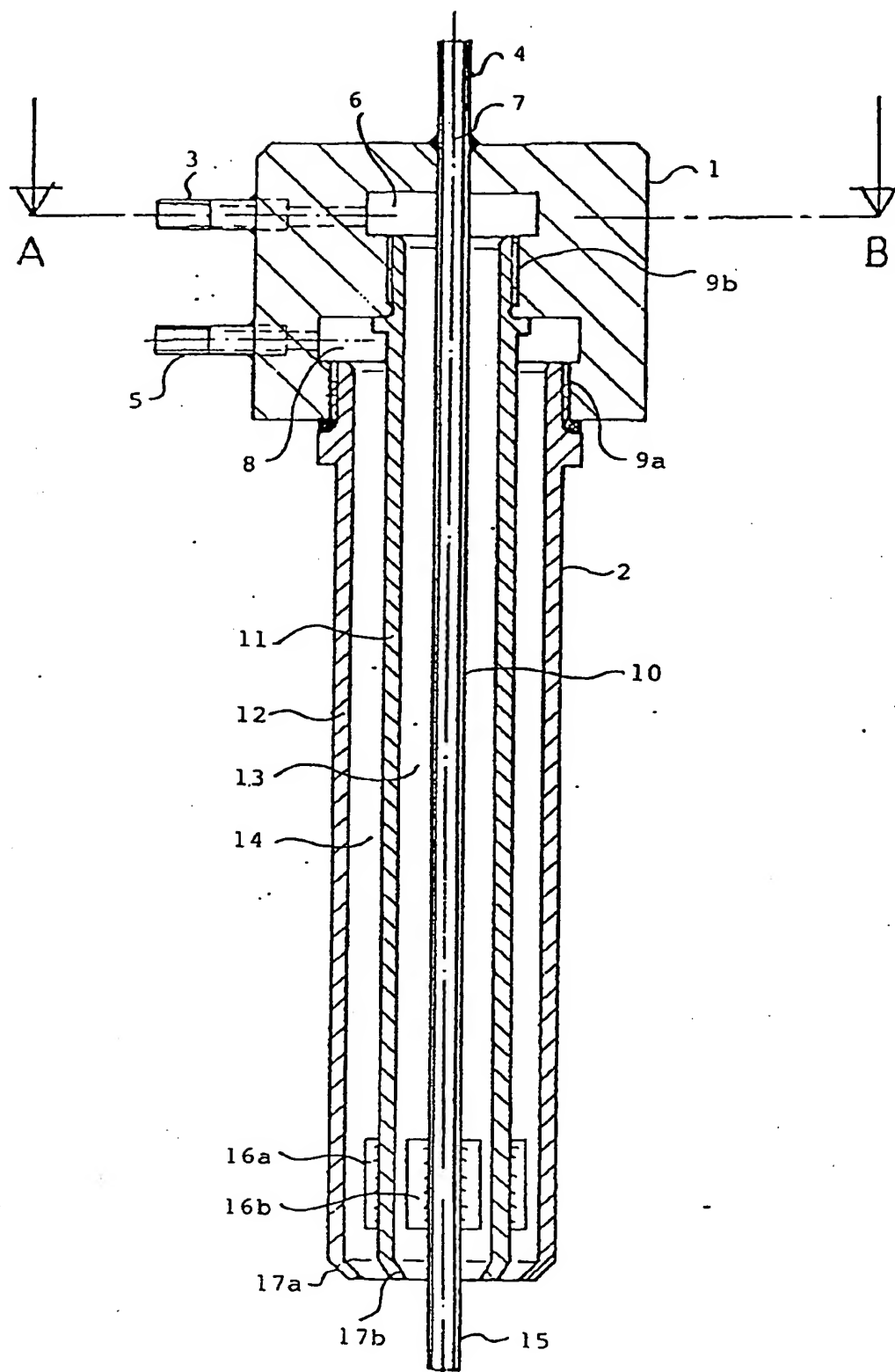


Fig. 1

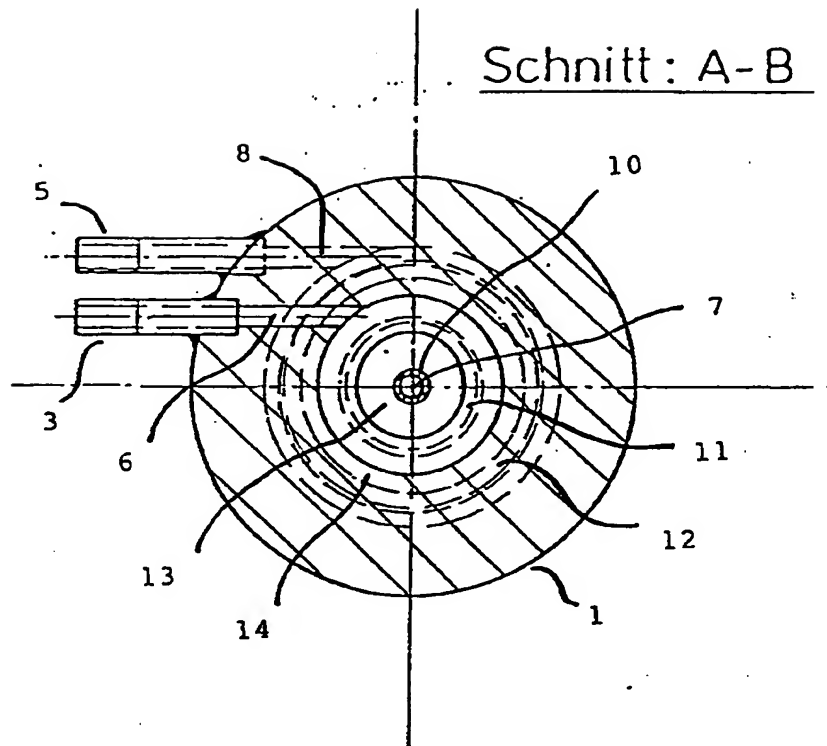


Fig. 2